

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2861309号

(45)発行日 平成11年(1999) 2月24日

(24)登録日 平成10年(1998)12月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/038

H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/038

H 0 1 L 21/30

6 0 1

5 0 2 R

請求項の数 3 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平2-184648  
(22)出願日 平成2年(1990)7月12日  
(65)公開番号 特開平4-70833  
(43)公開日 平成4年(1992)3月5日  
審査請求日 平成9年(1997)5月28日

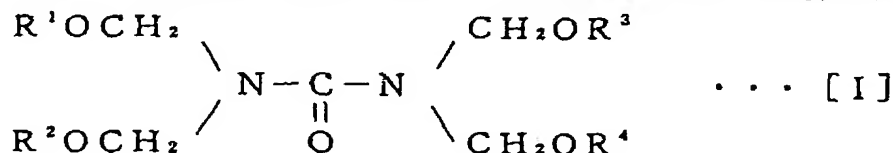
(73)特許権者 999999999  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
(72)発明者 落合 為一  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内  
(72)発明者 高橋 徳明  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内  
(72)発明者 石黒 朋代  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司  
審査官 山鹿 勇次郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤および酸性条件下で作用するアルカリ可溶性樹脂の架橋剤を含有\*



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示す)

【請求項2】 光酸発生剤が、150～300nmの範囲の光で、酸を発生する物質であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の感光性組成物

【請求項3】 アルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂、

\*してなるネガ型感光性組成物において、該架橋剤として下記式[I]で示される物質を含むことを特徴とする半導体集積回路作成用ネガ型感光性組成物。

ポリビニルフェノール、N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミドポリマー、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド(共)重合体から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第一項または第二項記載の感光性組成物

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は一般に放射線に感応するネガ型感光性組成物に関するものであり、更に詳しくは、半導体集積回路の作成に有用なネガ型レジストに関するものである。

#### 〔従来の技術〕

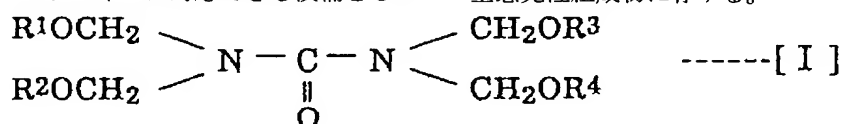
半導体集積回路の高集積度化は、一般に言われるように、3年間に4倍のスピードで進行し、例えばダイナミックランダムアクセスメモリーを例に取れば、現在では4Mビットの記憶容量を持つものが本格生産されている。

集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっており、例えば、4MビットDRAMの生産には、0.8μmレベルのリソグラフィ技術が必要とされ、更に高集積度化が進んだ16M、64M DRAMにおいては、それぞれ0.5μm、0.3μmレベルのリソグラフィ技術が必要とされると予想されている。したがってハーフミクロンリソグラフィに対応できるレジストの開発が切望されている。

フォトリソグラフィに使用されるレジストとして、環化ゴムと架橋剤としてビスアジドを使用するネガ型レジストは周知である。しかしながらこの系は現像に有機溶剤を必要とするため、現像時に膨潤が起こり、画像の解像力は3μm程度が限界であり、高集積度のデバイスを製造するには不適当である。また、現像に用いる有機溶剤は環境上、健康上問題であり、引火性の点でも問題が多い。

更に、ナフトキノンジアジドとアルカリ可溶性ノボラック樹脂からなるポジ型レジストも周知である。しかしながらこの系は、300nm以下に大きな吸収があり、短波長露光を行うとパターンプロファイルが著しく劣化する欠点がある。従って350nm程度以上の波長で露光せざるを得ず、従って解像力に限界が生じハーフミクロンリソグラフィには対応できない。

一方、高解像力リソグラフィに対応できる候補とし\*



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示す)

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂としては特に限定されないが、水酸基、カルボキシル基、またはスルホン酸基等を有するもの等が挙げられる。なかでもフェノール性水酸基を持つものが好ましく、特に膜厚1ミクロンにおける透過率が20%以上となる露光波長を150~300nmの範囲に有するものであることが好ましい。かかる樹脂の例としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、キシレノール、ナフトール、1,4-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン等のヒドロキシ芳香族化合物をホルムアルデ

\*て、X線リソグラフィー、エレクトロンビームリソグラフィー等があげられるが、前者はハードウェア及び、レジストの面からの立ち後れがめだち、後者はスループットの面で大量生産に対応できない。

従って、現時点においては、より高い解像力を得るため、低圧水銀灯やエキシマーレーザー等を光源とするディープUV領域の光を用いて露光でき、しかも、ハーフミクロンリソグラフィに対応できるパターンプロファイルの良好なレジストの開発が強く望まれている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

前述したように、現像時に膨潤をおこさず、しかもディープUV領域の吸収の小さいレジストがハーフミクロン対応のレジストには不可欠であるが、従来の環化ゴム系のレジストや、ナフトキノンジアジドノボラック系レジストはいずれもこの2つの条件を満足していない。

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、ディープUV領域の光を用いて露光出来、しかも、ハーフミクロンリソグラフィに対応できるパターンプロファイルの良好なレジストを開発することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、上記目的を達成すべく種々検討を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤および特定の架橋剤を組み合わせたレジスト組成物を露光後アルカリ水で現像することにより、非膨潤、高解像力のネガ型フォトリソレジスト組成物とすることが出来るとの知見を得た。

本発明は、かかる知見を基に完成されたものであり、その要旨は、アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤および酸性条件下で作用するアルカリ可溶性樹脂の架橋剤を含有してなるネガ型感光性組成物において、該架橋剤が、下記式〔I〕で示される物質を含むことを特徴とするネガ型感光性組成物に存する。

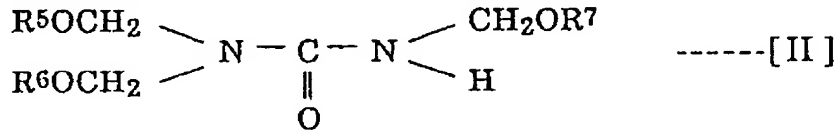
ヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドで縮重合させたノボラック樹脂、メチル基、エチル基等の低級アルキル基等がベンゼン環又はビニル基に置換していてもよいビニルフェノール誘導体の重合体即ち低級アルキル基等の置換基を有していてもよいポリビニルフェノール誘導体、N-(*p*-ヒドロキシフェニル)マレイミドポリマー等が挙げられる。中でもポリビニルフェノール誘導体またはクレゾールとホルムアルデヒドとの重縮合物が好ましい。

本発明で用いられる光酸発生剤は150~300nmの範囲の光で酸を発生する酸発生剤であることが好ましい。

かかる光酸発生剤としては、例えばハロゲン含有アルキル基の置換したトリアジン化合物、ハロゲン含有アルキル基を有するイソシアヌリック酸誘導体、ハロゲン含

有アルキル基を有するスルホン化合物などの感光性有機ハロゲン化合物、オニウム塩、スルホン酸エステル等が挙げられる。具体的には、ポリメニクマテリアルサイエンスアンドエンジニアリング第61巻63ページ、特公昭54-23574号公報などに示されている物質等が使用される。

本発明のネガ型感光性組成物は、アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び酸性条件下で作用するアルカリ可溶性樹脂の架橋剤を含有するが、かかる架橋剤として前記一般式〔I〕で示される物質を使用することを特徴とする。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>で表わされるアルキル基とし\*



(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及びR<sup>7</sup>はそれぞれ独立して水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示す)

R<sup>5</sup>～R<sup>7</sup>で表わされるアルキル基及びアルキル基の置換基としてはR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>と同様のものが挙げられる。

尚、架橋剤が前記式〔I〕で示される物質以外の架橋剤を含む場合、前記式〔I〕で示される物質が架橋剤中、少なくとも50重量%であるのが好ましい。

本発明のネガ型感光性組成物に於けるアルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤および架橋剤の割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し光酸発生剤0.05～20重量部、好ましくは0.1～10重量部で、また架橋剤は1～60重量部、好ましくは5～40重量部の割合で用いられる。

本発明の感光性組成物は溶媒に溶解して使用されるが、樹脂及び感光剤に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はなく、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、さらには芳香族炭化水素を添加した混合溶媒等が挙げられる。溶媒の使用割合は、固形分の総量に対し重量比として1～20倍の範囲である。

本発明のネガ型感光性組成物は従来公知の方法に従い、塗布、露光、露光後加熱（ポストエクスポージャーバイク；PEB）現像の各工程を通し、フォトレジストとして使用される。

露光には、ディープUV領域の光、例えば低圧水銀灯を光源とする254nmの光や、エキシマーレーザー等を光源とする157nm、193nm、222nm、249nmの光が好適に使用される。露光の際の光は単色光でなくブロードであってもよい。

露光後加熱（PEB）の条件はホットプレートを用いて、90℃～140℃、1分～10分程度の条件が好適に使用される。ホットプレートのかわりにコンベンションオー

\*ては、炭素数1から5の低級アルキル基が好ましく、該アルカル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基等が挙げられる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は好ましくは水素原子又は非置換の低級アルキル基であり、特に好適にはメチル基、エチル基である。また、本発明においては架橋剤として前記一般式〔I〕で示される物質が含有されていればよく、更に他の架橋剤が含まれていてもよい。他の架橋剤としては、例えば下記式〔II〕で示される物質、あるいは前記式〔I〕で示される物質が複数分子反応した重合体、ヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。

ブンをを用いても良い。この場合は通常ホットプレートを使用した場合より長い時間が必要とされる。

そして、現像液には、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン等の第三級アミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキサイド等の第四級アンモニウム塩よりなるアルカリ現像液が好適に使用される。現像液には必要に応じて、アルコール、界面活性剤等を添加して使用することもある。

なお、フォトレジスト溶液、現像液は、使用に際しろ過して固形分を除去して使用される。

本発明のネガ型感光性組成物は、超LSIの製造のみならず、一般のIC製造用に有用である。

#### 〔実施例〕

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例により何等制約は受けない。

#### 実施例 1

m-クレゾール142.5g（1.32モル）、p-クレゾール190.0g（1.76モル）、2,5-キシレノール161.0g（1.29モル）の混合物を37重量%ホルマリン溶液276.3g（ホルムアルデヒドとして3.4モル）と、蔞酸10.0g（0.079モル）を触媒として91～94℃で縮合させてノボラック樹脂414gを得た（Mw=6700）。

上記ノボラック樹脂20g、トリストリクロロメチルトリアジン0.6g、テトラメトキシメチル尿素4gを乳酸エチル70gに溶解し、0.2ミクロンのテフロン製濾紙を用いて精密ろ過し、フォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物を直径4インチのシリコンウエハ上に、スピニング装置（ミカサ製1H-2D）を用いて、1.0ミクロンの厚さに塗布し、オープン中で90℃、3

0分間乾燥した。これを6W低圧水銀灯（ウシオ電機製）を用いて、フォトマスク（凸版印刷製）と密着させて60秒露光した後、ホットプレート上で90℃、30秒間加熱した（PEB）。その後2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド溶液で60秒現像する事によりネガ型画像を形成した。得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡（明石製作所製）で観察すると0.5ミクロンのライン&スペースが解像されていた。

#### 実施例 2

ノボラック樹脂20gに代えて、重量平均分子量6800のポリビニルフェノール20gを用いた以外は実施例 1 と同様にしてフォトレジスト組成物を調製し、評価を行なったところ、0.5ミクロンのライン&スペースが解像されていた。

#### 実施例 3

重量平均分子量6800のポリビニルフェノール20g、2-（p-メトキシフェノール）-4,6-ビストリクロメチル-S-トリアジン0.8g、テトラメトキシメチル尿素3g、ヘキサメトキシメチルメラミン1gを乳酸エチル70gに溶解し、実施例 1 と同様にして得たフォトレジスト組成物を用い、実施例 1 と同様に評価したところ0.5ミクロンのライン&スペースが解像されていた。

#### 比較例

2、3、4、4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン\*

\*17.2g（70ミリモル）と1、2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロリド56.4g（210ミリモル）をジオキサン/Nメチルピロリドンの混合溶媒中でトリエチルアミンの存在下で反応させ、感光剤を合成した。この感光剤0.063gと実施例 1 で用いたノボラック樹脂1.00gを乳酸エチル4.0gとN-メチルピロリドン0.5gの混合溶媒に溶解し、0.2ミクロンのテフロン製濾紙を用いて精密ろ過し、フォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物を直径4インチのシリコンウエハ上に、スピナーコーティング装置（ミカサ製1H-2D）を用いて、1.0ミクロンの厚さに塗布し、オープン中で90℃、30分間乾燥した。これを6W低圧水銀灯（ウシオ電機製）を用いて、フォトマスク（凸版印刷製）と密着させて1600秒露光した。その後2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド溶液で60秒現像する事によりポジ型画像を形成した。得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡（明石製作所製）で観察すると0.8ミクロンのライン&スペースまでしか解像されていなかった。

#### 〔発明の効果〕

本発明のネガ型感光性組成物は、高感度のレジスト組成物であり、ディープUV領域の光を用いて露光でき、しかも高解像力のリソグラフィーが極めて短時間の露光により可能となり極めて有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平4-230757 (J P, A)  
特開 昭56-149402 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>6</sup>, D B名)  
G03F 7/00 - 7/42